LES MÉMOIRES SCIENTIFIQUES
DE LA
REVUE DE MÉTALLURGIE
EXTRAIT du T. LXIV, N° 2, Février 1967, pp. 195-201

Fragilisation des solutions solides niobium-oxygène et niobium-azote par l'hydrogène à la température ambiante

par R. KIEGER, A. CLAUSS et H. FORESTIER

EDITIONS DE LA REVUE DE METALLURGIE
47, RUE BOISSIÈRE, PARIS (XVI[e])

1967

1968

Articles principaux résumant

la thèse de

Roger KIEGER

présentée

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Strasbourg

en vue de l'obtention
du Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

le 30 mars 1968 devant la commission d'examen :

MM.	H. FORESTIER	Président
	S. GOLDZSTAUB	Examinateur
	A. CLAUSS	Examinateur
	J. FRIEDEL	Membre invité

N° d'inscription au C.N.R.S. : A.O. 2156

Ces deux articles résument la totalité du travail de thèse effectué par Roger KIEGER sous la direction de MM. A. CLAUSS et H. FORESTIER.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Fragilisation des solutions solides niobium-oxygène et niobium-azote par l'hydrogène à la température ambiante

par R. KIEGER, A. CLAUSS et H. FORESTIER

C'est en 1926 que Pfeil observa pour la première fois l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux : la présence d'hydrogène dans un acier doux provoque une diminution considérable de la ductilité à la température ambiante. Depuis, le comportement des métaux contenant de l'hydrogène a fait l'objet de nombreuses études.

L'hydrogène peut être introduit soit à la température ordinaire par attaque acide ou par voie électrochimique, soit à chaud en atmosphère d'hydrogène. Un examen critique des différentes études concernant la fragilisation des métaux par l'hydrogène permet de distinguer trois types de fragilisation :

— par formation d'hydrures : c'est le cas des métaux tels que le titane, le zirconium et l'uranium;

— par réaction de l'hydrogène avec les impuretés présentes dans le métal : formation d'eau dans le cuivre contenant de l'oxygène;

— par formation de solutions solides, puis ségrégation de l'hydrogène dans les défauts de réseau durant la déformation (aciers, métaux cubiques centrés en général).

Quel que soit le type considéré, l'hydrogène est présent dans le métal. Or l'un d'entre nous avait observé, dans le cas du tantale, un phénomène de fragilisation fondamentalement différent des types précédents par ses conditions d'apparition : en effet, la fragilité du tantale se manifeste en atmosphère d'hydrogène, mais le métal ne contient pas cet élément initialement (1). Une étude analogue sur le niobium, dont les caractéristiques physico-chimiques et cristallographiques sont très voisines, nous a permis de mettre en évidence une fragilité comparable à celle observée antérieurement dans le cas du tantale et de préciser l'influence de certains paramètres (2).

Parmi les différents facteurs susceptibles d'agir sur les modalités d'apparition du phénomène, nous examinerons dans la présente étude le rôle de l'oxygène et de l'azote en solution solide, puis l'influence de la vitesse de déformation et de la dimension des grains. Enfin, nous tenterons de donner une interprétation du phénomène.

Les fils de niobium d'origine (Metallwerke Plansee) ont un diamètre de 300 μ; ils sont à grains fins :

(6 400 grains/mm^2)

et leur degré de pureté est de 99,6 %. Leur analyse donne les valeurs suivantes (% en poids) :

Ta : 0,14 %	Ca : 0,01 %	O_2 : 0,05 %
Ti : 0,01 %	Si : 0,05 %	H_2 : 0,05 %
Fe : 0,03 %	Na : 0,01 %	N_2 : 0,01 %

Le comportement mécanique du niobium a été étudié par des essais de traction effectués avec une micromachine de traction ADAMEL MI 44/2. Nous considèrerons l'allongement à la rupture, qui est une mesure de la capacité de déformation, comme critère de la fragilité du niobium.

ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES NIOBIUM-OXYGÈNE

Après une étude préliminaire des conditions de préparation des solutions solides niobium-oxygène et de la mise en évidence de l'oxygène dissous, nous comparerons les propriétés mécaniques des échantillons dans l'air et dans l'hydrogène.

A - Préparation des échantillons.

1. Considérations théoriques :

Le niobium, métal de transition du sous-groupe V A de la classification périodique, cristallise dans le système cubique centré. Il est susceptible de dissoudre de l'oxy-

(*) Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, Paris (octobre 1965).

(**) Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Chimie, Strasbourg (Bas-Rhin).

gène et de s'y combiner selon les conditions de température, de pression partielle d'oxygène et de durée de réaction.

L'oxygène se dissout dans le niobium en formant une solution solide d'insertion : les atomes d'oxygène occupent les sites octaédriques au centre des faces et des arêtes de la cellule unité du réseau du niobium (3). Différents auteurs (4), (5), (6) et (7), ont étudié la solubilité limite de l'oxygène dans le niobium dans un domaine de température s'étendant de 500 à 1 800 °C. Les pressions partielles d'oxygène utilisées sont comprises entre 5.10^{-6} mm de Hg et 10 mm de Hg. Les résultats discordants obtenus par ces auteurs ont probablement pour origine la diversité des méthodes mises en œuvre pour le dosage de l'oxygène. D'après une étude récente de E. Gebhardt et R. Rothenbacher (7), la solubilité limite (% en atomes) varie en fonction de la température selon la relation suivante :

$$\log C_{max} = 3{,}829 - \frac{7\,700}{R\,T}$$

D'une façon générale, aucune influence de la pression partielle d'oxygène sur la solubilité de l'oxygène dans le niobium n'a été mise en évidence par les différents auteurs cités. Ceci s'explique par le fait que les pressions partielles d'oxygène utilisées sont nettement supérieures à la pression d'équilibre, ainsi qu'il ressort des travaux de O'Driscoll et Miller (8) qui situent cette pression d'équilibre à une valeur voisine de 10^{-7} mm de Hg à 2 000 °C. Par ailleurs, la tension de vapeur des différents sous-oxydes en équilibre avec la solution solide niobium-oxygène :

(NbOx, NbO_2, NbO et Nb_2O_5)

est supérieure à celle de l'oxygène en solution solide. Il en résulte que sous vide, à une température supérieure à 1 500 °C, l'élimination de l'oxygène s'effectue par volatilisation d'un ou de plusieurs sous-oxydes (NbO + NbO_2 d'après E. Gebhardt et R. Rothenbacher (7). Enfin, de récentes investigations (9) et (10), ont permis de mettre en évidence la formation locale d'une structure ordonnée, stade intermédiaire entre la solution solide et la formation de sous-oxydes.

Entre 500 °C et 1 800 °C, la cinétique de dissolution de l'oxygène dans le niobium suit une loi linéaire : elle est régie par la vitesse d'adsorption de l'oxygène à la surface du niobium et non par la diffusion de l'oxygène dans le métal. La constante de vitesse est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène; le logarithme de cette constante est inversement proportionnel à la température absolue (11), (12), (13).

De l'examen des résultats obtenus par les différents auteurs, il ressort que la température joue un rôle fondamental lors de la mise en solution solide de l'oxygène dans le niobium. En effet, elle détermine d'une part la limite de solubilité et influe d'autre part sur la cinétique de mise en solution solide de l'oxygène. Quant à la pression partielle d'oxygène, celle-ci intervient uniquement dans la cinétique.

Ces différentes observations permettent de conclure que les solutions solides niobium-oxygène ne se comportent pas comme des solutions idéales dans les domaines de température et de pression partielle d'oxygène étudiés.

2. Préparation des échantillons et mise en évidence de l'oxygène dissous.

En nous référant aux différents travaux effectués sur le système niobium-oxygène, et plus particulièrement sur la zone riche en métal, nous avons adopté les conditions expérimentales suivantes pour la préparation des solutions solides de différentes concentrations (voir tabl.).

Recuit des fils de niobium à 900 °C sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-4} mm de Hg, de durée variable (12 à 30 mn, selon la concentration en oxygène désirée) suivi d'un recuit d'homogénéisation sous vide (10^{-5} mm de Hg) à la même température. La durée totale de recuit est identique pour tous les échantillons : 70 mn. A la fin du recuit les échantillons, maintenus sous vide, subissent une trempe banale. Dans ces conditions, on n'observe pas de grossissement des grains.

L'oxygène en solution solide est mis en évidence par des mesures de frottement interne en fonction de la température et par la détermination du paramètre cristallin.

La hauteur du pic de Snoek :

($t° = 160$ °C; $\nu = 1$ cycle/s)

MODE DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Nb	0	1	2	3	4	5	6	7
Recuit sous oxygène 900° 5.10^{-4} mm/Hg.	0 mn	12	15	18	20	22	25	30
Recuit sous vide 900° 10^{-5} mm/Hg.	70 mn	58	55	52	50	48	45	40
0 (% at.).	0,15	1,10	1,35	1,55	1,65	1,85	2,15	2,50
a (Å).	$3{,}300_5$	$3{,}304_5$	$3{,}305_5$	3,306	$3{,}306_5$	3,307	3,308	$3{,}309_5$
Tg δ_0.	0,005	0,038	0,044	0,048	0,051	0,0555	0,062	0,071
A %.	28,5	22,0	21,2	20,6	20,3	19,6	18,9	17,5
E kg/mm².	25	62	69	73	78	85	93	106
Hm kg/mm².	140	220	238	250	265	285	325	375

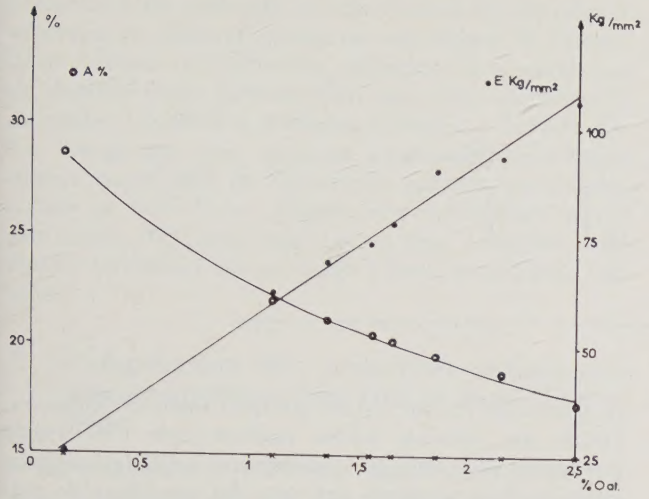


Fig. 1.

varie linéairement en fonction de la concentration en oxygène; sa mesure nous a permis de doser l'oxygène dissous. Un étalonnage préalable de la méthode a été fait par dosage chimique après extraction par fusion sous vide. En outre, cette méthode nous a permis de vérifier l'homogénéité des échantillons. La valeur du frottement interne (pic de Snoek), déterminée après réductions successives de leur diamètre à 250, 200 et 120 μ par dissolution chimique (bain nitrofluorhydrique) demeure constante.

L'analyse aux rayons X ne révèle aucune trace d'oxyde. La dilatation de la maille du niobium, résultant de la mise en solution de l'oxygène, a été déterminée en considérant les raies de diffraction « en retour ». Par ailleurs, la finesse des raies observées confirme l'homogénéité des échantillons.

L'oxygène en solution solide dans le réseau du niobium entraîne certaines modifications de ses propriétés et de ses caractéristiques mécaniques. La figure 1 reproduit les variations de la limite élastique supérieure et de l'allongement à la rupture dans l'air des différents échantillons, en fonction de leur teneur en oxygène. Ces deux propriétés mécaniques varient dans un sens prévisible : l'allongement à la rupture décroît régulièrement, la limite élastique augmente rapidement en fonction de la concentration en oxygène.

B - Comparaison des propriétés mécaniques des échantillons dans l'air et dans l'hydrogène.

Les essais de traction ont été effectués sur des échantillons dont la longueur utile est de 10 mm. Les vitesses de traction sont comprises entre 1 mm/mn et 73 mm/mn, ce qui correspond à des vitesses de déformation réelles de $1{,}6.10^{-3}\ s^{-1}$ et $1{,}2.10^{-1}\ s^{-1}$.

Dans les limites des vitesses de traction utilisées, aucun effet dû à l'hydrogène n'a pu être mis en évidence dans le cas des échantillons 0, 1,2 et du niobium d'origine c'est-à-dire dans le cas des échantillons à faible teneur en oxygène. Par contre, les échantillons 3, 4, 5, 6 et 7 se comportent différemment dans l'air et dans l'hydrogène : leur allongement à la rupture dans l'hydrogène est toujours inférieur ou égal à leur allongement à la rupture dans l'air. Les différences observées dépendent à la fois de la vitesse de traction et de la concentration en oxygène dissous.

A titre d'exemple, nous reproduisons sur la figure 2 les diagrammes de traction types, correspondant aux allongements « moyens » de l'échantillon 6 pour différentes vitesses de traction.

L'ensemble des résultats concernant les échantillons 3 à 7 est résumé dans la figure 3 qui représente la valeur de l'allongement « moyen » en fonction de la vitesse de traction pour les différents échantillons.

L'examen des figures 2 et 3 conduit aux conclusions suivantes :

— l'allongement à la rupture dans l'hydrogène est toujours inférieur ou égal à l'allongement dans l'air;

— pour les échantillons 3 et 4, un comportement nettement différent dans l'air et dans l'hydrogène apparaît à partir de vitesses de traction respectives de 20 mm/mn et 1 mm/mn;

— les valeurs moyennes de l'allongement à la rupture dans l'hydrogène des échantillons 4, 5 et 6 décroissent linéairement en fonction du logarithme de la vitesse de traction;

— à une vitesse de traction donnée, l'allongement à la rupture dans l'hydrogène est d'autant plus faible que la concentration en oxygène est plus élevée;

— dans l'hydrogène, l'échantillon 7 se rompt sans déformation pour des vitesses de traction supérieures à 12 mm/mn; lors de certains essais, la rupture se produit au cours de la montée élastique.

Enfin, l'étude analytique des courbes de traction obtenues dans l'air et dans l'hydrogène montre que ces courbes sont identiques, à une vitesse de déformation donnée, jusqu'au point de rupture dans l'hydrogène.

Un examen macrographique des échantillons rompus complète l'analyse des diagrammes de traction. A titre d'exemple, nous reproduisons sur la figure 4 les macrographies de deux échantillons du type Nb 7, à forte concentration en oxygène, étirés à grande vitesse. L'échantillon supérieur, rompu dans l'air, présente une striction très prononcée; sa surface mate résulte d'une déformation plastique importante. Par contre, l'échantillon inférieur, étiré dans l'hydrogène, ne présente aucune striction apparente; sa surface, restée brillante, témoigne de l'absence de toute déformation (rupture au cours de la montée élastique).

En conclusion de cette étude, nous constatons que la vitesse de déformation et la teneur en oxygène des échantillons ont même incidence sur la capacité de déformation en atmosphère d'hydrogène. L'augmentation de l'un ou l'autre de ces deux facteurs produit le même effet : augmentation de la fragilité du niobium en atmosphère d'hydrogène.

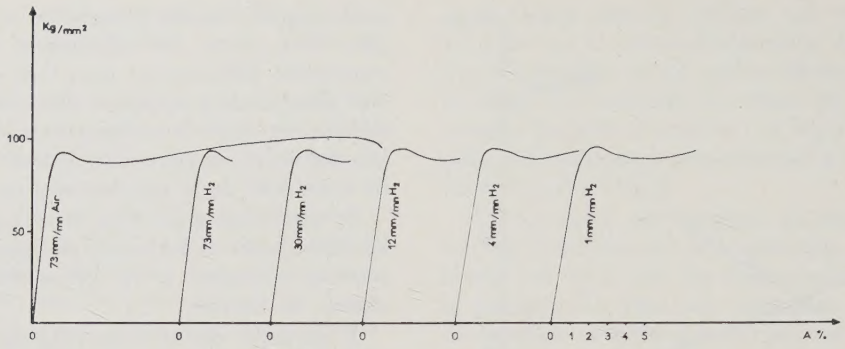
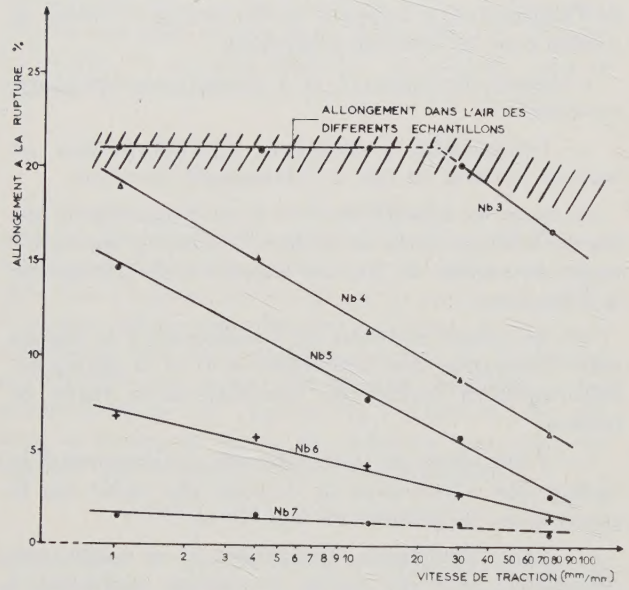


Fig. 2.

Fig. 3.



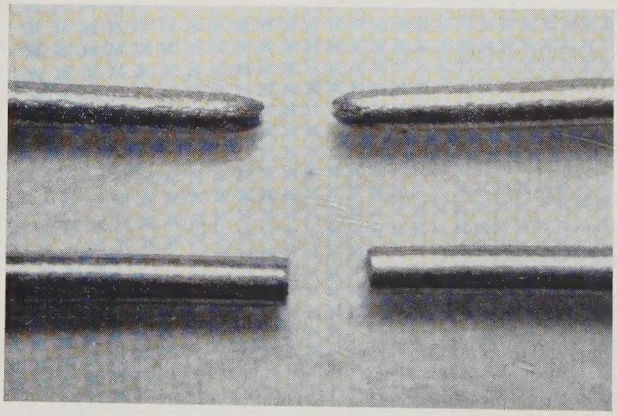


Fig. 4.

ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES NIOBIUM-AZOTE

L'étude de la fragilisation des solutions solides niobium-oxygène par l'hydrogène nous a conduit à envisager l'influence possible d'autres éléments dissous dans le niobium, en particulier l'azote. Après quelques essais préliminaires, l'étude des solutions solides niobium-azote s'est avérée rapidement plus difficile à réaliser que celle des solutions solides niobium-oxygène, par suite des conditions de préparation des échantillons nettement différents.

A - Préparation des échantillons.

Un examen critique des différentes études relatives au système niobium-azote nous permet de dégager les points suivants :

— contrairement à l'oxygène, le processus de mise en solution solide de l'azote dans le niobium est régi par le phénomène de diffusion de l'azote dans le métal et non par le phénomène de dissociation $N_2 \rightleftharpoons 2\,N$. En effet, le remplacement de l'azote par de l'ammoniac ne modifie pas la cinétique de mise en solution solide (14).

— Le coefficient de diffusion de l'azote dans le niobium est faible : à 900 °C et dans les mêmes conditions, il est cent fois plus petit que celui de l'oxygène (15).

— Le nitrure Nb_2N, en équilibre avec la solution solide, est très stable : à 1 400 °C, sa tension de décomposition est de 10^{-5} mm Hg (16).

Il ressort de ces considérations que les solutions solides niobium-azote devront être préparées à des températures nettement supérieures à celles requises par la préparation des solutions solides Nb-O. Aux températures élevées, de l'ordre de 1 500 °C, la recristallisation du niobium devient importante et a pour effet de diminuer considérablement l'allongement à la rupture dans l'air. Nous avons finalement retenu les conditions expérimentales suivantes :

— recuit de deux minutes à 1 450 °C sous une pression partielle d'azote de 1 mm de Hg ;

— recuit de vingt secondes à 1 800 °C sous vide élevé (10^{-5} mm Hg).

Le premier recuit a pour effet de nitrurer le niobium en surface. Le deuxième recuit, sous vide, conduit à la formation de solution solide niobium-azote par décomposition du nitrure et diffusion de l'azote ainsi libéré.

La mise en solution solide et l'homogénéité des échantillons ont été vérifiées par la mesure du frottement interne après plusieurs réductions successives du diamètre des échantillons. En outre, l'homogénéité des solutions solides

préparées a été confirmée par des mesures de microdureté effectuées en différents points sur une section de l'échantillon. L'étude par diffraction des rayons X ne révèle pas de nouvelle phase (nitrure) mais une légère dilatation de la maille : 3,3040 Å (niobium d'origine : 3,3005 Å). Le dosage par voie chimique (rokjeldahl) de l'azote dissous donne pour les échantillons préparés une concentration de 0,77 % at. d'azote. Les échantillons sont à gros grains (80 grains/mm^2) et de plus, l'oxygène a été éliminé totalement lors du recuit à haute température sous vide.

B - Comparaison des propriétés mécaniques des échantillons dans l'air et dans l'hydrogène.

Le comportement mécanique des échantillons de niobium d'origine est identique dans l'air et dans l'hydrogène. Par contre, les solutions solides niobium-azote préparées se comportent d'une manière nettement différente selon que les essais sont effectués dans l'air ou dans l'hydrogène.

Sur la figure 5 sont reproduits les résultats relatifs à ces échantillons; les vitesses de traction utilisées sont comprises entre 1 mm/mn et 73 mm/mn. Les intervalles de confiance ont été calculés à l'aide de la formule de Student avec une probabilité statistique de 95 %.

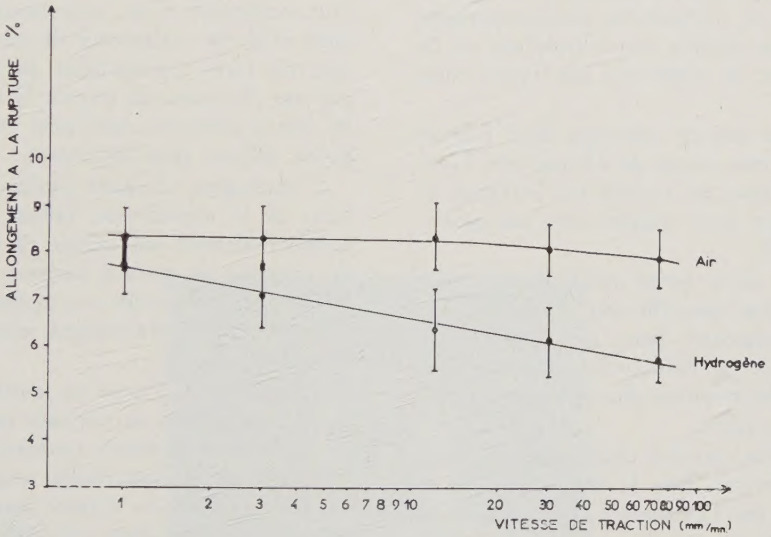


Fig. 5.

Le sens de l'effet observé ici est identique à celui mis précédemment en évidence dans le cas des échantillons niobium-oxygène : la fragilité dans l'hydrogène est d'autant plus élevée que la vitesse de déformation est plus grande.

L'étude analytique des courbes de traction montre que, pour une vitesse de traction donnée, la courbe obtenue dans l'hydrogène reste superposable à la courbe obtenue dans l'air jusqu'à l'apparition du phénomène de rupture fragile dans l'hydrogène.

Une comparaison des effets dus à l'oxygène et à l'azote conduirait à penser que l'azote joue un rôle plus important que l'oxygène dans le mécanisme de la fragilisation du niobium. En effet, la concentration en azote des échantillons, exprimée en at. %, est nettement inférieure (0,77 %) à la concentration en oxygène (1,35 à 2,50 % at.) des solutions solides précédemment étudiées. Néanmoins, les allongements dans l'air étant également très différents, et nettement plus petits dans le cas des échantillons niobium-azote, rendent une comparaison quantitative impossible. Le faible allongement des solutions solides d'azote est dû au phénomène de recristallisation et ceci nous conduit à examiner, dans le paragraphe suivant, l'influence de la dimension des grains.

Il résulte de ces observations que la fragilisation du niobium par l'hydrogène n'est pas due à un effet spécifique de l'oxygène : la présence d'azote dans le réseau du niobium peut entraîner les mêmes modifications quant à son comportement dans l'hydrogène.

INFLUENCE DE LA DIMENSION DES GRAINS

Parmi les différents facteurs structuraux susceptibles d'influencer le phénomène de fragilisation, nous avons porté notre choix sur la dimension des grains. Dans l'étude précédente, un phénomène de recristallisation et de croissance des grains se superposait au processus de mise en solution solide de l'azote. Il était donc intéressant d'étudier ce facteur et de préciser sa contribution au phénomène global observé.

Cette étude a été effectuée sur des solutions solides niobium-oxygène. Les échantillons subissent un recuit préalable à 1 300 °C sous vide poussé (10^{-5} mm Hg) ; la durée de ce recuit de recristallisation varie entre 20 s et 30 mn, selon le diamètre de grain désiré. Ensuite ces échantillons sont recuits à 900 °C sous pression partielle d'oxygène (5.10^{-4} mm Hg) pendant 15 mn, puis sous vide, à la même température, pendant 55 mn; à la fin du recuit, les échantillons subissent une trempe banale. Le

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0033

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 264, p. 664-667 (20 février 1967). Série C

MÉTALLOGRAPHIE. — *Fragilisation du niobium par l'hydrogène à la température ambiante : influence de l'écrouissage.* Note (*) de MM. **Roger Kieger** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient dans ce travail l'influence d'un écrouissage préliminaire sur le phénomène de fragilisation du niobium par l'hydrogène. Ils mettent en évidence une corrélation entre la limite élastique du niobium et sa capacité de déformation dans l'hydrogène.

Le tantale, le niobium et le vanadium peuvent présenter une fragilité anormale lorsqu'ils sont déformés en atmosphère d'hydrogène à la température ambiante [(1), (2), (3)]. Cette fragilité, que nous caractérisons par la capacité de déformation du métal mesurée par son allongement à la rupture, est liée à la présence d'atomes d'oxygène ou d'azote en insertion dans le réseau de ces métaux. Elle varie en fonction de la teneur en atomes interstitiels et de la vitesse de déformation : une augmentation de l'un ou de l'autre de ces deux facteurs entraîne une diminution de la capacité de déformation du niobium dans l'hydrogène.

Ces deux facteurs relèvent également la limite élastique : cette similitude des incidences de la teneur en atomes interstitiels et de la vitesse de déformation sur la limite élastique du niobium et sur sa fragilité dans l'hydrogène, nous conduit à envisager l'influence possible d'autres facteurs susceptibles de relever la limite élastique. Nous avons porté notre choix sur l'écrouissage et donnons ici les résultats relatifs à une étude sur une solution solide niobium-oxygène.

Le niobium d'origine se présente sous forme de fils polycristallins de 0,30 mm de diamètre. La mise en solution solide de l'oxygène dans le niobium est obtenue par un recuit de 20 mn à 900°C, sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-4} mm de mercure, suivi d'un recuit d'homogénéisation sous vide (10^{-5} mm de mercure) de 50 mn, à la même température. Après ce dernier recuit, les échantillons subissent une trempe de sursaturation.

L'examen métallographique et l'analyse radiocristallographique n'ont pas mis en évidence de traces d'oxydes ni de grossissement du grain. La concentration en oxygène dissous a été estimée à partir de la dilatation de la maille et de la mesure du frottement interne (pic de Snoek : fréquence, 0,75 Hz; $t = 160$°C). Les caractéristiques du niobium d'origine et des échantillons préparés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Niobium	Impuretés métalliques % en poids.	N % at.	O % at.	Q^{-1} max O_2.	a(Å).	Nombre de grains par mm².
d'origine..	0,25	0,05	0,15	0,006	3,3005	6 400
traité.....	Idem	Idem	1,65	0,051	3,3065	Idem

Les échantillons sont écrouis par traction à la température ambiante à des taux de 4,77, 9,10, 13,05 et 16,67 % correspondant à des allongements respectifs de 5, 10, 15 et 20 %. Cet écrouissage est effectué immédiatement avant l'essai de traction afin d'éviter tout phénomène de vieillissement.

1° *Comparaison des propriétés mécaniques dans l'air et dans l'hydrogène.* — Les essais de traction ont été effectués à la température ambiante à une

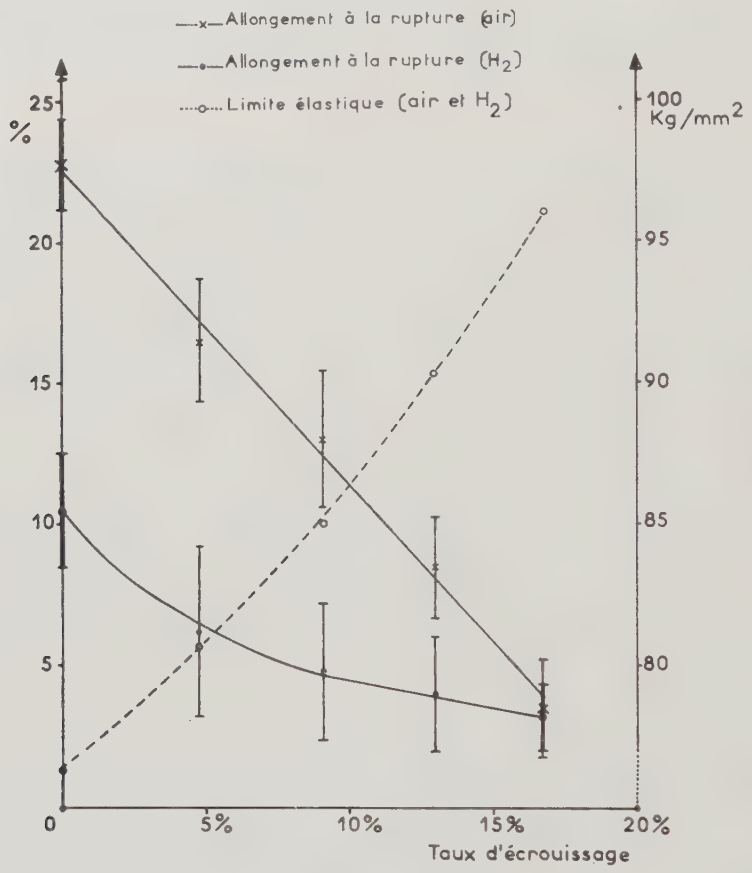


Fig. 1.

vitesse de déformation réelle de $1{,}2 . 10^{-1} s^{-1}$. Sur la figure 1 sont reportées les différentes valeurs, dans l'air et dans l'hydrogène, de l'allongement à la rupture et de la limite élastique en fonction du taux d'écrouissage; les intervalles de confiance ont été calculés avec une probabilité statistique de 95 %.

L'examen de cette figure conduit aux conclusions suivantes :

— l'allongement à la rupture dans l'air décroît linéairement en fonction du taux d'écrouissage. Cette diminution résulte du durcissement du métal provoqué par l'écrouissage initial;

— l'allongement à la rupture dans l'hydrogène est toujours inférieur, ou tout au plus égal, à l'allongement dans l'air. On notera cependant qu'au-

delà d'un taux d'écrouissage de 10 %, l'allongement à la rupture dans l'hydrogène reste sensiblement constant; ceci pourrait s'expliquer par une fragmentation des grains du métal au-delà de l'écrouissage critique qui se situe au voisinage de 9 %.

L'étude analytique des courbes de traction correspondant aux essais effectués dans l'air et dans l'hydrogène montre que celles-ci sont superposables jusqu'au point de rupture fragile dans l'hydrogène. Il semble

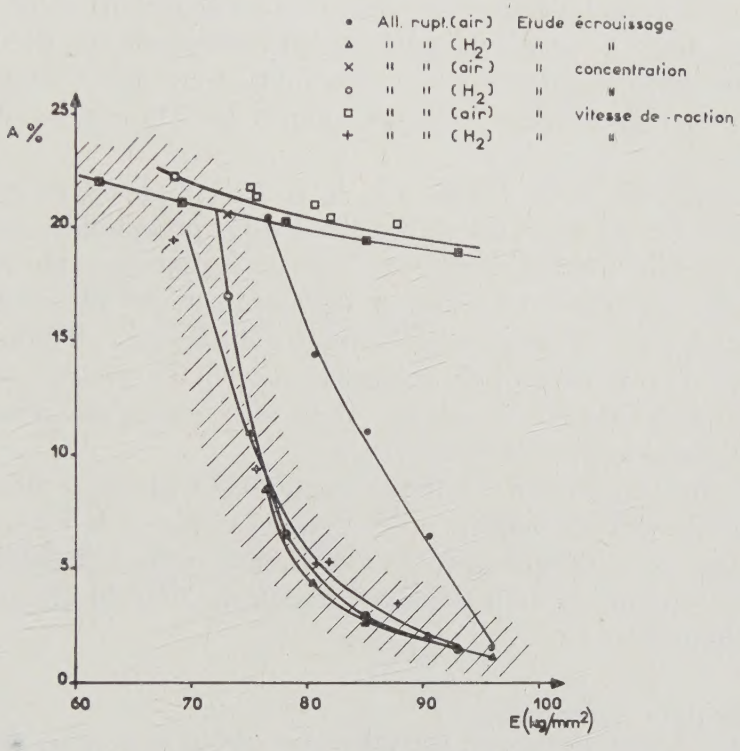


Fig. 2.

donc que l'hydrogène n'ait aucune influence dans le domaine des déformations élastiques, ni sur la limite élastique, ni sur le processus de déformation plastique : seul l'allongement à la rupture peut être sensiblement diminué.

2° *Corrélation entre la limite élastique du niobium et sa fragilité en atmosphère d'hydrogène.* — La teneur en atomes interstitiels, la vitesse de déformation ainsi que le taux d'écrouissage modifient la limite élastique du métal, il était intéressant de comparer l'évolution de la capacité de déformation dans ces différents cas en fonction de la limite élastique.

Les valeurs de l'allongement à la rupture dans l'air et dans l'hydrogène des différents échantillons de niobium, en fonction de leur limite élastique, sont reportées sur la figure 2.

Les principales conclusions qui découlent de l'examen de cette figure sont les suivantes :

— l'allongement à la rupture dans l'air diminue peu en fonction de la limite élastique lorsque le relèvement de celle-ci est obtenu par dissolution d'oxygène dans le niobium ou par augmentation de la vitesse de déformation ; par contre, cet allongement décroît rapidement lorsque l'augmentation de la limite élastique résulte d'un écrouissage préliminaire ;

— l'allongement à la rupture dans l'hydrogène décroît rapidement en fonction de la limite élastique à partir d'une valeur voisine de 72 kg/mm^2 ; mais la valeur de cet allongement est indépendante de l'origine du relèvement de la limite élastique. Il semble donc que l'allongement à la rupture dans l'hydrogène soit déterminée par la valeur de la limite élastique.

Cette similitude entre l'influence de la teneur en oxygène, celle de la vitesse de déformation et celle d'un écrouissage préliminaire sur la fragilité du niobium dans l'hygrogène peut s'interpréter par la seule considération de la limite élastique. En effet, le durcissement du métal augmente sa résistance à la déformation plastique et favorise l'élimination des contraintes par formation de microfissures : il en résulte une tendance accrue à la fragilisation par clivage. C'est bien le sens que nous observons, quelle que soit l'origine du durcissement.

Par ailleurs, sans modifier la limite élastique, l'hydrogène abaisse l'énergie de surface du métal et diminue l'énergie nécessaire à la formation et à la propagation d'une microfissure. Ces différents facteurs fragilisants contribuent à la diminution de la capacité de déformation du niobium en atmosphère d'hydrogène.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) A. Clauss et H. Forestier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3241 ; *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 56, n° 6, 1959, p. 614. — A. Clauss, *Thèses Sciences*, Strasbourg, 1962 ; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 276.

(2) A. Clauss et R. Kieger, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4429. — R. Kieger, A. Clauss et H. Forestier, *Journées Métallurgiques d'Automne*, 1965 (à paraître).

(3) J. Schmuck et A. Clauss, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1852.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,*
Laboratoire de Physicochimie des Solides,
1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

174430. — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.